Ueber den Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Wassers auf Beschaffenheit und Geschmack des Kaffeeaufgusses, die physiologische Wirkung und die Chemie des Kaffees.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Eberhard Pilger

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 22. II. 1934

Tag der Promotion: 8. II. 1935

1934

Druck: Triltsch & Huther, Berlin

171

Referenten: Professor Dr. Dr. Sabalitschka.

Professor Dr. Mannich.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Es ist bekannt, daß die chemische Zusammensetzung des Wassers auf die Beschaffenheit und den Geschmack der mit dem Wasser bereiteten Lebensmittel, Speisen und Getränke mehr oder weniger von Einfluß sein kann. Eingehend ist die Abhängigkeit des Geschmackes von dem verwendeten Wasser bei der Bierbereitung untersucht worden. Auch bei der Bereitung von Kaffeegetränk beobachtet man mitunter, daß ein aus derselben Kaffeesorte auf genau gleiche Weies bereiteter Kaffeeaufguß an den verschiedenen Orten anders schmeckte, was man ebenfalls auf die Verschiedenheit des jeweils verwendeten Wassers zurückführte. Dies regte an, den Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Wassers auf das damit bereitete Kaffeegetränk, insbesondere den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration zu prüfen. Neuerdings wird der Chlorogensäure eine besondere Bedeutung für die Wirkung des Kaffees auf die Verdauungsfermente zugeschrieben, infolgedessen war auch dieser nachzugehen.

Da im Laufe der Untersuchungen das Vorkommen von zwei noch nicht bekannten Substanzen im Kaffee festgestellt wurde, war die nähere Untersuchung derselben angezeigt.

Diese auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Dr. Th. Sabalitschka ausgeführten Untersuchungen umfassen somit folgende Abschnitte:

I. Einfluß der H'-Konzentration des Wassers auf Zusammensetzung und Geschmack des Kaffeegetränkes.

II. Einfluß von Koffein, Chlorogensäure und Kaffeegetränk auf die peptische Verdauung.

III. Ueber zwei noch nicht beschriebene Bestandteile der Kaffeebohne.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0169

I.

Es wurden Wasser mit verschiedenem Gehalt an Carbonaten, Sulfaten und Chloriden des Calciums und Magnesiums künstlich hergestellt, wie sie den natürlichen in Deutschland benutzten Trinkwässern ungefähr entsprechen. Mit diesen wurden unter Verwendung dreier Kaffeesorten von bekannter verschiedener Zusammensetzung und Qualität, nämlich Costa Rika, Guatemala und Santos, Kaffeegetränke bereitet. Den jeweils benötigten Kaffee röstete ich selbst unter stets gleichen Bedingungen. Auch waren die Getränke immer unter denselben Voraussetzungen zuzubereiten.

In den so erhaltenen Kaffeegetränken ermittelte man den Extrakt, die $H^{\cdot}$-Konzentration und den Geschmack. Zugleich waren Aufgüsse mit destilliertem Wasser auf die gleiche Art zu prüfen. Zum Vergleich wurden auch Getränke von Kathreiners Malzkaffee und ungemälzter, gerösteter Gerste herangezogen.

Einmal ergab sich dabei eine Zunahme des Extraktgehaltes der Kaffeeaufgüsse mit abnehmender Azidität. So zeigte z. B. eine zusammengehörige Reihe von Guatemala-Aufgüssen, die mit Wassern von 0°, 5°, 10°, 15°, 20° Magnesiumkarbonathärte bereitet waren, eine Zunahme des Extraktgehaltes der Lösung von 0,89 % über 1,04; 1,07; 1,15 bis zu 1,17 %. Alle anderen Versuchsreihen zeigten entsprechende Ergebnisse. Wahrscheinlich beruht diese Zunahme vornehmlich auf einem stärkeren Herauslösen der beim Rösten veränderten Eiweißsubstanzen durch das Erdalkali. Geschmacklich dürfte diese an sich geringe Zunahme des Extraktes ohne Bedeutung sein, zumal auch jene Zersetzungsprodukte der Eiweißsubstanzen ohne Geschmack sind.

Von maßgeblicher Bedeutung erwies sich für den Geschmack aber die $H^{\cdot}$-Konzentration. Und zwar erfuhr ziemlich gleichmäßig für Calciumcarbonat- und Magnesiumcarbonat-haltige Wasser mit abnehmender $H^{\cdot}$-Konzentration der Geschmack des Kaffeegetränkes eine Verschlechterung. So kann man aus den beiliegenden Kurvenbildern die Abhängigkeit der aus den drei Kaffeesorten bereiteten Getränke von der Härte des Wassers erkennen, ebenfalls die Abhängigkeit des Geschmackes. Bei 5° Carbonathärte — das entspricht ungefähr einer 0,002 normalen Lauge — ist der Einfluß auf Geschmack und $H^{\cdot}$-Konzentration bei allen Sorten unter sich betrachtet äußerst gering. Dann fällt aber besonders beim „Säure-"armen Santos die Azidität stark ab. Dabei verschlechtert sich der Geschmack mehr und mehr.

Wenn auch die $H^{\cdot}$-Konzentration der Kaffeeaufgüsse von erheblicher Bedeutung für den Geschmack ist, so ist es doch nicht diese selbst, welche den Geschmacksunterschied bedingt; solche Unterschiede in den $H^{\cdot}$-Konzentrationen, wie sie den Kaffeegeschmack bereits erheb-

lich verändern, sind an sich geschmacklich nicht wahrnehmbar. Es handelt sich bei der geschmacklichen Verschlechterung auch nicht um eine Abnahme eines sauren, sondern eines „herben" bitteren adstringierenden Geschmackes, der besonders stark bei Costa Rika und auch Guatemala-Aufgüssen zu bemerken ist, und welcher im allgemeinen als „sauer" bezeichnet wird. Nun ist, bedingt schon durch die an sich geringere H'-Konzentration des Santos gegenüber Costa Rika und Guatemala, bei Aufgüssen mit destilliertem Wasser der Santos von vornherein geschmacklich geringwertiger, d. h. also weniger herb als die anderen beiden und somit auch gegen alkalisches Wasser weitaus empfindlicher, da er gewissermaßen in der niederen H'-Konzentration ein Stück voraus ist. Der Einfluß des alkalischen Wassers macht sich daher bei guten Kaffeesorten nicht so empfindlich bemerkbar, da diese durch ihre eigene Säure der alkalisierenden Wirkung des Wassers höherer Carbonathärte entgegenwirken; nebenbei dürfte auch der an sich edlere Geschmack bei diesen Kaffeesorten intensiver sein und daher eher erhalten bleiben als der Geschmack des Santos-Kaffees. Bei sulfathaltigem Wasser war eine Verbesserung des Geschmackes parallel mit der Erhöhung der H'-Konzentration beim Santos zu bemerken, da er sich jetzt dem Bereich der H'-Konzentration der guten Arten annäherte. Dagegen litten Costa Rika und Guatemala geschmacklich und zwar dadurch, daß ihr charakteristischer Bittergeschmack in allzu großer Strenge hervortrat. Es scheint also der diesen bitteren Geschmack verursachende Stoff durch die H'-Konzentration in seiner Auswirkung in einer noch nicht feststellbaren Weise beeinflußt zu werden. Mit abnehmender Azidität geht der angenehm bittere Geschmack in einen unangenehm „laschen" über, was man auch an Karamellösungen demonstrieren kann.

In dem Verhalten des zwecks besserer Bekömmlichkeit einer besonderen Behandlung unterworfenen Kaffees, nämlich Hag, Idee, Dieta gegenüber Wasser mit verschiedener Carbonat- und Sulfathärte, zeigten diese unter sich und beim Vergleich mit unbehandeltem Kaffee keinen Unterschied; sogar Malzkaffee und Aufgüsse, die aus gerösteter ungemälzter Gerste bereitet waren, zeigten gegenüber den verschiedenen Wassern ein ganz ähnliches Verhalten wie Kaffeegetränke.

Die Calcium- oder Magnesiumchlorid enthaltenden Wasser beeinflußten Geschmack und p_H ganz analog den sulfathaltigen.

Oben ist schon gesagt, daß der Extraktgehalt mit abnehmender Azidität etwas ansteigt. Zugleich wird die Farbe mit zunehmendem Maße dunkler, während sulfathaltiges Wasser umgekehrt die Farbe stark abschwächt.

Aufgüsse mit hoher Azidität sind trübe. Sie werden mit abnehmender Azidität immer klarer. Die diese Trübung veranlassende Substanz ist eine Phosphor und Schwefel enthaltende, beim Rösten veränderte Eiweißsubstanz. Sie löst sich in Alkali und wird auf Säurezusatz wieder ausgefällt. Je höher die Karbonathärte des Wassers ist, desto mehr wird dieser Körper aus dem Kaffeemehl herausgelöst. Bei Verwendung

von karbonathaltigem Wasser beobachtet man das Entweichen von Kohlensäure beim Aufgießen auf das Kaffeemehl. Auf das Herauslösen dürfte auch der höhere Extraktgehalt der mit Wasser höherer Karbonathärte bereiteten Aufgüsse zurückzuführen sein. Man kann diese Substanz als die vornehmliche Puffersubstanz ansehen, die der Alkalität des Wassers entgegenwirkt. Sie ist in Abschnitt III näher beschrieben. Keineswegs ist aber die Geschmacksverschlechterung mit abnehmender H'-Konzentration auf das stärkere Herauslösen dieser Substanz aus dem Kaffee zurückzuführen.

II.

Auf der 30. Hauptversammlung deutscher Lebensmittelchemiker (Ztschr. f. Untersuchg. d. Lebensmittel 66, S. 238 ff.) wurde in der Diskussion nach einem Vortrag von W. Hoepfner über „Chlorogensäuregehalt des Kaffees" die Behauptung aufgestellt, daß Kaffee Hag Verdauungshemmungen hervorriefe, die bei gewöhnlichem Kaffee nicht auftreten. Die Ursache sollte das Fehlen von Coffein im Kaffee Hag sein. Andererseits sollte nach Behauptungen der Firma Darboven der Idee-Kaffee infolge des minderen Gehaltes an Chlorogensäure bekömmlicher sein als gewöhnlicher Kaffee. (Die schädliche Herzwirkung soll auch abgeschwächt sein.) „Dann müßte", wie Sabalitschka im weiteren Verlauf der Diskussion sagte, „der gewöhnliche Kaffee in der Wirkung der Verdauung in der Mitte stehen, Idee-Kaffee die Verdauung aber begünstigen, da er weniger Chlorogensäure und noch alles Coffein enthält, wenn Coffein und Chlorogensäure tatsächlich pharmakologische Antagonisten wären." Dies führte dazu, zu untersuchen, wie sich die peptische Verdauung von Eiweiß gegen Coffein, Chlorogensäure und Kaffeegetränk selber verhält. Als Ergebnis stellte sich heraus, daß Coffein in den im Kaffeeaufguß in Betracht kommenden Konzentrationen, weder die Verdauung hemmt noch beschleunigt. Die Chlorogensäure, die als Salz in Verbindung mit Kali und Coffein Anwendung fand, hemmte die Verdauung bis zu 50 % noch bei einer Konzentration von 0,5 %, in stärkeren Konzentrationen als sie im Kaffeegetränk vorkommen sogar vollständig. Aehnlich verhielt sich der Kaffeeaufguß selber. Hier wurden sowohl gewöhnlicher Kaffee als auch Idee, Hag, Kathreiners Malzkaffee und ungemälzte gebrannte Gerste herangezogen. Im Gegensatz zu Kathreiners Malzkaffee und gewöhnlicher Gerste hemmten die echten Kaffees sowohl als starkes als auch schwächeres Getränk (5,0 und 2,5 g Kaffeemehl auf 100 ccm Wasser) die Verdauung vollständig. Da im Idee-Kaffee die Chlorogensäure zum Teil abgebaut sein soll, und dennoch auch bei diesem Kaffee Verdauungshemmung eintritt, so ist entweder die Entfernung der Chlorogensäure nicht hinreichend zur Behebung der Störung der peptischen Verdauung, oder es sind noch andere Verdauungs-hemmende Substanzen im Kaffee vorhanden; man kann solche wohl in den spezifischen pyrogenen Zersetzungsprodukten des Kaffees sehen.

Wenn man Chlorogensäure in alkalischen Lösungen — am besten Ammoniak — an der Luft stehen läßt, so färbt sich die Flüssigkeit bald mehr und mehr grün. Von dieser Eigenschaft erhielt die Chlorogensäure ihren Namen: grün-erzeugende Säure. Den durch Luftoxydation entstehenden Körper nannte man „Viridinsäure", und hielt ihn für die farbgebende Komponente der rohen Kaffeebohne, mit der gewiß große Aehnlichkeit in der Farbe vorhanden ist. Nun reagiert ein wässriger Auszug aus Rohkaffeebohnen recht stark sauer; die alkalische grüne Lösung von „Viridinsäure" wird aber beim Ansäuern mit Essigsäure kräftig karminrot. Es ist also sehr unwahrscheinlich, daß die „Viridinsäure" den Farbstoff der Rohkaffeebohne vorstellt.

Es ist nun gelungen, aus dem Fett des Rohkaffees einen amorphen Körper zu isolieren, der auf Säurezusatz dunkelblaugrün bis schwarz (in größerer Verdichtung) aussieht. Die Farbnuancen dieses Stoffes stimmen vorzüglich mit denen des blauen Costa-Rika-, Sumatra-, Guatemala-Kaffees überein. Seine Eigenschaft, sich beim Erwärmen und Behandeln mit viel Wasser nach hell- bis dunkelbraun umzufärben, deckt sich gut mit der Beobachtung, daß die Kaffeebohnen schon in der ersten Röstphase, ebenso wie beim trocknen Erhitzen auf 100° C während einiger Zeit auch hellbraun werden, denn dabei kommt das in der Bohne vorhandene heiße Wasser mit dem Farbstoff, der vorher vom Oel eingeschlossen war, in Berührung. Die Zusammensetzung des Farbstoffes entspricht der Formel $(C_6H_8O)x$ · Zinkstaubdestillation ergab ein nach Petroleum riechendes Oel. Wahrscheinlich liegt hier ein Furanderivat vor. Tatsächlich gibt Furfuralkohol mit Stearin auf Zusatz von etwas Salzsäure eine karminrote dann eine grünblaue Färbung. Es gelingt auch kaum, den Farbstoff vollkommen vom Fett zu befreien.

Die schon vorher erwähnte, in den Kaffeeaufgüssen beobachtete, durch das Rösten veränderte Eiweißsubstanz konnte noch auf andere Weise erhalten werden. Wässrige Auszüge ungerösteter gemahlener Rohkaffeebohnen, die zur Gewinnung von Chlorogensäure im Vakuum eingedampft wurden, schieden dabei Flocken von Eiweiß aus. Erwärmte man diese für sich auf 80° C, so trat eine Abscheidung von Kohlensäure ein; die dabei zurückbleibende braune Substanz entsprach in ihren Eigenschaften ganz der aus den Kaffeeaufgüssen isolierten veränderten Eiweißsubstanz. Sie enthielt ebenfalls Phosphor und Schwefel. Erhitzte man sie weiter, so spaltete sie bei 200° C unter einer Vermehrung des Volumens auf ungefähr das Fünffache, Pyrrol ab. Es liegt hier somit die Substanz vor, welche auch beim Rösten des Kaffees Pyrrol entwickelt; bekanntlich tritt das Pyrrol dabei erst gegen Ende des Röstprozesses in den entweichenden Röstgasen auf, in denen es mit Hilfe des salzsauren Fichtenspanes nachweisbar ist. Bernheimer*) hatte schon früher das Pyrrol in dem aus gerösteten Kaffee gewonnenen

*) Monatshefte d. Chemie I 456 (1880).

Kaffeeol aufgefunden und es den Aromabestandteilen zugerechnet. Da auch gerade gegen Ende des Röstvorganges ein starkes Auftreiben der Bohne zu beobachten ist, läßt sich dieses auf diese Pyrrol abspaltende Zersetzung jener Eiweißsubstanz zurückführen.

Schluß.

Die Untersuchungen zeigen somit, daß die H'-Konzentration des verwendeten Wassers die Zusammensetzung des Kaffeegetränkes nicht erheblich, wohl aber seinen Geschmack sehr stark beeinflußt. Die Störungen des Geschmacks durch ungeeignetes Wasser sind hier noch erheblicher als sie z. B. beim Bier beobachtet wurden. Je höher die Karbonathärte des Wassers ist, desto schlechter ist der Geschmack des Kaffeegetränkes, was sich bei an sich minderwertigen „Säure-"armen Sorten noch stärker bemerkbar macht. Sulfat- und chloridhaltiges Wasser verhält sich dagegen umgekehrt, sodaß bei minderwertigen Kaffeesorten eine geringe Geschmacksverbesserung eintritt, bei hochwertigen aber nicht.

Im Gegensatz zu der häufig vertretenen Ansicht fördert Coffein in der in Kaffeeaufgüssen bestehenden Konzentration die peptische Verdauung nicht; es beeinflußt sie auch nicht negativ. Wohl hemmt aber Chlorogensäure und noch stärker ein auf übliche Weise bereitetes Kaffeegetränk die peptische Verdauung.

Eine natürliche Puffersubstanz des Kaffees, welche der alkalisierenden Wirkung carbonathaltigen Wassers entgegenarbeitet, ist eine beim Rösten des Kaffees aus Eiweiß unter Kohlensäureabspaltung entstehendes Produkt. Die blaugrüne Färbung der Kaffeebohne kommt entgegen Literaturangaben nicht der Viridinsäure zu, sondern einer mit Kaffeefett verbundenen Substanz, die vielleicht ein Furanderivat darstellt.

I.

Der Einfluß der H'-Konzentration auf das Kaffeegetränk.

a) Arbeitsmethoden.

1. Die Bereitung der Wasser.

Um die Versuche nicht zu komplizieren, wurden nur die Salze berücksichtigt, die hauptsächlich in den deutschen Trink- und Brauchwässern vorkommen. An Hand der chemischen Wasserstatistik der deutschen Gemeinden*) wurden daher ausgewählt die Salze: $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $CaSO_4$, $CaCl_2$, $MgSO_4$, $MgCl_2$.

Um geeignetes Wasser mit den entsprechenden Salzbeimengungen zur Verfügung zu haben, wurden Stammlösungen in der Weise bereitet, daß die betreffenden reinen Salze in destilliertem Wasser gelöst und durch Titrieren die Härten bestimmt wurden. Die Stammlösungen wiesen eine größte Härte von 20° in deutschen Graden auf. (Ein deutscher Grad = 10 mg CaO im Liter Wasser bzw. die entsprechende Menge MgO = 7,14 mg.) Calciumbikarbonatwasser wurde so bereitet, daß in 5 Litern Wasser jeweils 1484,5 mg $CaCO_3$ durch Einleiten von CO_2 in Lösung gebracht wurden. Ebenso gestaltete sich die Herstellung von Magnesiumbikarbonatwasser. Hier wurden 493,5 mg $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ pro Liter gelöst. Von den leichter löslichen Salzen $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ bereitete ich konzentriertere Lösungen und verdünnte diese dann auf den gewünschten Härtegrad. 10 cm^3 der $CaCl_2$-Lösung, die 39,586 g $CaCl_2$ pro Liter enthielt, wurden auf einen Liter aufgefüllt. Dieses Volumen enthielt dann 200 mg CaO = 20° Härte. Entsprechend bei den anderen Salzen:

Stammlösung:	je 10 cm^3 auf 1 Liter aufgefüllt
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 87,922 g/l	ergeben: 879,22 mg im Liter = 20° Härte
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 72,527 g/l	ergeben: 725,27 mg im Liter = 20° Härte.

Es sei darauf hingewiesen, daß 20° hartes Wasser nur 0,00715 n ist (ca. n/100).

2. Zu den Versuchen benutzte Kaffeesorten und ihre Zubereitung.

Für die Versuche waren die Rohkaffeesorten nach bestimmten Gesichtspunkten auszuwählen. Als erster sei der Costa Rika genannt, der zu den besten Sorten zählt und sich durch eine geschätzte, ausge-

*) „Die chemische Wasserstatistik der deutschen Gemeinden."

prägte herbe Säure und zartes Aroma auszeichnet Die zweite Sorte war Guatemala-Kaffee, der ebenfalls eine kräftige Säure aufweist, die aber z. T. durch eine schwerere Würze überdeckt ist; auch ist das Aroma kräftiger. Das Gegenstück zu diesen beiden guten Sorten war ein sowohl geschmacklich geringwertiger, als auch an Säuregehalt ärmerer „Santos". Die Werturteile beziehen sich auf Aussagen, die von Kaffeekennern und aus der Literatur übernommen worden sind.

Ferner wurden im Handel besonders propagierte fertig geröstete Kaffees, wie Dieta, Hag und Idee, ebenso wie gewöhnliche gebrannte Gerste und Kathreiners gemälzte Gerste herangezogen.

3. Röstung.

Um den Kaffee immer möglichst frisch geröstet zur Hand zu haben, brannte ich jedesmal eine Probe von ca. 150 g Rohkaffee in einer Rösttrommel von max. 250 g Fassungsvermögen kurze Zeit vor den Versuchen. Die Trommel war mit Leuchtgas geheizt und, um den Röstgasen freien Abzug zu verschaffen, mit einer offenen Achse versehen. Die Flammengröße war so eingestellt, daß — je nach der Sorte — nach ca. 5 Minuten die Bohnen zum ersten Male aufplatzten, was an dem hellen knisternden Geräusch zu erkennen war. Während dieses Knisterns stellte ich die Flammen kleiner, damit sich die Wärme in den Bohnen etwas ausgleichen konnte. Danach wurde bei großer Flamme weiter geröstet, bis nach ca. 10 Minuten Gesamtzeit die Röstung jeweils beendet war; dies erkannte ich daran, daß unter Entwicklung dicker Schwaden der typische Kaffeegeruch sehr intensiv auftrat und die Bohnen zum zweiten Male unter dumpfem Knacken weiter aufplatzten. Das fertige Röstgut wurde auf einem Sieb durch Schwenken und Blasen schnell abgekühlt und darauf in einer gut schließenden Glasstöpselflasche im Dunkeln aufbewahrt.

4. Die Herstellung der Kaffeeaufgüsse, Bestimmung ihrer H'-Konzentration, ihr Extraktgehalt und Geschmacksprüfung.

Zur Bereitung der Aufgüsse wurden die Bohnen bis zur Grieskorngröße zermahlen und dann in Melitta-Tassenfiltern (alte Form) aus Aluminium aufgebrüht. Die Filter beschickte ich mit je 8,5 g Kaffeemehl und übergoß es mit je 170 cm^3 siedendem Wasser, sodaß auf 100 cm^3 Wasser 5 g Kaffee kamen. Der so bereitete Kaffeeaufguß stellte also ein fertiges Getränk dar, dessen Geschmack nicht durch langes Kochen oder Extrahieren gelitten hatte. Es diente also ein Getränk zur Untersuchung, wie es zum unmittelbaren Gebrauch hergestellt wird.

Für jede Versuchsreihe benutzte ich bis zu sieben Aufgüsse, die auf Zimmertemperatur abzukühlen waren, da die p_H-Messungen (elektr. Methode!) bei den Temperaturen, bei denen das Kaffeegetränk genossen wird, 40—60°, nicht möglich sind. Die Geschmacksproben nahm ich selbstverständlich heiß — aber auch kalt. Dazu wurden die Auf-

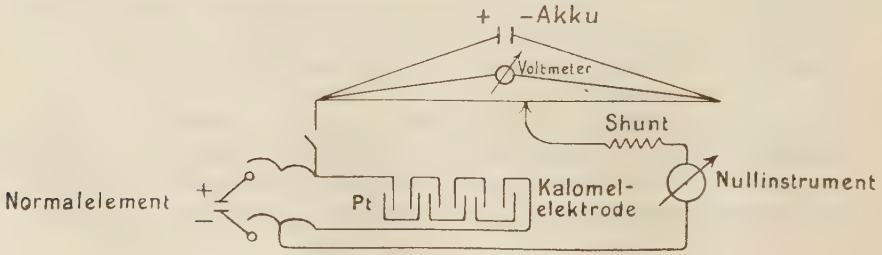
güsse in kleine Porzellantassen gegossen und dann nebeneinander auf Geruch und Geschmack geprüft. Um bei der Beurteilung — zumal bei geringen Geschmacksunterschieden — sicher zu gehen, wurden die gezeichneten Tassen bei geschlossenen Augen einige Male vertauscht und dabei wieder gekostet. Die Hauptgeschmacksreize liegen an den äußeren Rändern der Zunge und zwar von der Mitte nach hinten bis zum Schlund. Die Zungenspitze spielt bei der Geschmacksbeurteilung eine relativ geringe Rolle.

5. Extraktbestimmung.

Bei der Extraktbestimmung wurde nur der Prozentgehalt der Lösung an Extrakt bestimmt und es erwies sich daher als vorteilhaft, die Glasschalen, in denen man den Extraktgehalt von je 20 cm^3 bestimmte, mit einer Anzahl kleiner Glasperlen von ca. 3 mm Durchmesser zu beschicken. Auf diese Weise wurde verhindert, daß der Extrakt zu einer zähen, gummiartigen Masse eindickte, die nur schwer zu trocknen wäre. Sand war nicht geeignet, da er infolge der großen Klebkraft des Extraktes ebenfalls zu einer schwer zu trocknenden Masse zusammenbackte. Die Trockentemperatur betrug ca. 105° C.

6. Die Meßapparatur zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

Die genaue Bestimmung der p_H in gefärbten Flüssigkeiten, wie sie auch der Kaffeeaufguß darstellt, ist mit Hilfe von Indikatoren nicht leicht möglich, da ja hierbei die Farbe und Stärke des Indikators bestimmt werden soll, die durch die Eigenfarbe der Flüssigkeit hier gestört wird. Aus diesem Grunde war ich gezwungen, die elektrische Methode zur Ermittlung der p_H zu benutzen (Schaltung siehe Skizze). Als Halbelement diente eine mit KCl gesättigte Kalomel-Elektrode, die durch Stromschlüssel (Agar-Agar + 10 % KCl) über ein Zwischengefäß mit einer gesättigten KCl-Lösung, mit dem Gefäß, in der sich die zu messende Lösung (2. Halbelement) befand, eine Kette bildete. In der Lösung selbst wurde die Wasserstoffionenkonzentration an einer Pt-Elektrode durch Chinhydron (eine Messerspitze) schnell eingestellt. Zur Spannungskontrolle diente ein selbst hergestelltes Cadmium-Normalelement ($CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ als Bodenkörper, 12.75 % Cadmium-Amalgam) das vor und nach jeder Messung mit Hilfe eines Stromwenders eingeschaltet werden konnte (s. Skizze).



b) H'-Konzentration und Geschmack von Kaffeeaufgüssen, bereitet mit destilliertem Wasser.

Zunächst wurden nur die p_H von solchen Aufgüssen gemessen, die mit destilliertem Wasser bereitet worden waren, um zu sehen, ob hier Unterschiede zwischen den verschiedenen Kaffeesorten zu bemerken waren. Wie oben erwähnt, lassen sich ja Geschmacksunterschiede bei den einzelnen Sorten, zumal wenn man sie nebeneinander prüft, herausfinden. Tabelle I zeigt die so gefundenen p_H einer größeren Anzahl der mit den verschiedenen Kaffeesorten und Ersatzkaffee bereiteten Aufgüsse.

Tabelle I

	Costa Rika	Guatemala	Santos	Kathreiner	Ungemälzte Gerste
p_H	$5{,}1_6$	$5{,}3_3$	$5{,}5_7$	—	—
	$5{,}0_4$	$5{,}4_2$	$5{,}6_7$	—	—
	$5{,}3_5$	$5{,}4_2$	$5{,}5_8$	—	—
	$4{,}9_9$	$4{,}9_7$	$5{,}4_5$	—	—
	5,1	5,2	—	$4{,}6_3$	$4{,}8_4$
	$4{,}9_1$	5,2	$5{,}3_5$	$4{,}6_2$	$4{,}7_5$

Bei der obigen Tabelle ist zu beachten, daß die Horizontalreihen zusammengehören, d. h. daß sie aus der Meßreihe eines Tages stammen. Die Schwankungen in der Vertikalen können vielerlei Gründe haben. Einmal ist es kaum möglich, bei jeder Röstung, selbst bei Innehalten der Röstdauer, Flammengröße usw. das genau gleiche Gut — auch innerhalb der Sorten — zu erhalten, wenn auch äußerlich die Bohnen das gleiche Aussehen haben sollten. Alsdann sind ja derartige Pflanzenextrakte keine Lösungen stets gleicher Zusammensetzung, da sie vielerlei Stoffe enthalten, die zu den mannigfaltigsten Umsetzungen bereit sind und die sich auch schon während des Lagerns des gebrannten Kaffees vollziehen. (Rohkaffee hält sich kühl und trocken gelagert lange Zeit unverändert). Der geröstete Kaffee verhält sich ähnlich dem Tabak, von dem man bekanntlich sagt: er arbeitet. Außerdem kommt nicht genau die eingemessene Wassermenge zum Aufguß, da beim Kochen des Wassers nicht immer genau dieselbe Menge verdampft; da die Versuche den in der Praxis bestehenden Bedürfnissen anzupassen waren, war ein Ergänzen des Wassers auf gleiche Mengen nicht angezeigt.

Betrachtet man die Horizontalreihen für sich, so ergibt sich, daß die guten Kaffeesorten Aufgüsse mit höherer H'-Konzentration liefern. Der Santos zeigt dagegen die niedrigste H'-Konzentration. Es hat also den Anschein, daß die geschmacklich feststellbare Säure bei den guten Sorten durch die Messungen bestätigt wird.

Aber verschiedene Gründe sprechen dagegen, daß dieser typische Geschmack tatsächlich einer Säure zukommt. Einmal sind die p_H von Aufgüssen von Kathreiners Malzkaffee und von ungemälzter Gerste noch kleiner als beim Costa Rika: bei diesen beiden ist

aber keine geschmacklich feststellbare Säure vorhanden, lediglich ist ein Bittergeschmack, der beim Kathreiner Malzkaffee noch etwas stärker ist als bei der gewöhnlichen Gerste, festzustellen. Aehnliche Verhältnisse sind nun für den Kaffeeaufguß anzunehmen. Nur hat der Kaffeebitterstoff einen ganz anderen Charakter, der vor allem in einer viel größeren Herbheit zum Ausdruck kommt. Mit zunehmender Alkalität verliert der Bitterstoff seine Herbheit, wie später noch näher ausgeführt wird, und wird „lasch", sodaß sein Geschmack unangenehm wird. Man kann diese Erscheinung auch an Karamel-Lösungen zeigen. Die mit destilliertem Wasser bereiteten schmecken herb; auf Zusatz von ein wenig $NaHCO_3$ verliert der Aufguß, ebenso wie beim Kaffee diese Eigenschaft und wird fade. Damit soll nun keinesfalls gesagt sein, daß der Bitterstoff des Kaffees nur durch Karamel aus dem Zucker der Bohne verursacht wird, oder daß die Karamelbitterkeit große Aehnlichkeit mit der des Kaffees hätte.

Ferner ist es fast unmöglich, vor allem für eine uneingeweihte Versuchsperson, eine Salzsäure vom $p_H = 4$ von destilliertem Wasser zu unterscheiden. Und ebenso ist es unmöglich, Säuren von $p_H = 5$ und $p_H = 5{,}5$ mit der Zunge zu unterscheiden. Auch liegen die für Säuregeschmack empfindlichen Stellen direkt hinter der Zungenspitze, während der herbe Bittergeschmack an den äußeren Rändern der Zungenmitte zur Geltung kommt.

Aus den erwähnten Gründen geht wohl zur Genüge hervor, daß eine vorhandene Säure, hauptsächlich Chlorogensäure, nur bedingt zum Geschmack beiträgt, insofern als durch sie eine bestimmte $H^{\cdot}$-Konzentration erhalten wird, die nun ihrerseits den Bittergeschmack stark beeinflußt. (Chlorogensäure (frei) schmeckt nicht bitter, sondern sauer.)

Gründe für die verschiedenen p_H- der Kaffeesorten aufzufinden, wird wohl schwer sein. Es besteht die Möglichkeit, daß in den Santos-Röstprodukten mehr basische Anteile (Trimethylamin, Pyridin) enthalten sind als in den anderen, und sich so eine kleinere Wasserstoffionenkonzentration beim Santosaufguß ergibt. Daß die Santosbohnen eine wesentlich andere Zusammensetzung haben müssen als z. B. Costa Rika geht schon daraus hervor, daß der Santos beim Rösten ungleich dichteren Qualm gibt als jener.

c) $H^{\cdot}$-Konzentration und Geschmack von Kaffeeaufgüssen bereitet mit Wasser verschiedenen Salzgehaltes.

1. Wasser mit einem Salz.

An Hand der chemischen Wasserstatistik der deutschen Gemeinden*) kann man ersehen, daß die durchschnittliche maximale Carbonathärte der Wasser 20° beträgt; aus diesem Grunde ist dieser Härtegrad

*) Die chemische Wasserstatistik der deutschen Gemeinden. Aus der preußischen Landesanstalt für Wasser, Boden- u. Lufthygiene.

als oberste Grenze genommen worden. Die durchschnittliche Sulfathärte ist geringer, ca. 10° Max. Um aber Vergleichswerte zu haben, wurde ebenfalls 20° als Maximalwert gewählt. Die Kaffeeaufgüsse wurden mit Wässern, deren Härte um 5° differierte, bereitet, da andernfalls die p_H-Differenzen zu gering gewesen wären, denn ein 20° hartes Wasser ist ja nur ca. 1/100 normal.

Tabelle II

Härte	CaO	Extrakt %	MgO	Extrakt %	$CaSO_4$	Extrakt %
			Costa Rika			
0°	$p_H = 4{,}99$	0,93	$p_H = 4{,}99$	—	$p_H = 4{,}93$	0,84
5°	5,03	0,99	5,00	0,97	4,77	0,82
10°	5,36	1,00	5,31	1,03	4,77	0,85
15°	5,73	1,03	5,71	1,06	4,77	0,87
20°	6,05	1,06	6,08	1,09	4,77	0,86
			Guatemala			
0°	$p_H = 4{,}97$	0,90	$p_H = 5{,}00$	0,89	—	—
5°	5,06	1,06	5,05	1,04	$p_H = 4{,}87$	0,97
10°	5,72	1,08	5,74	1,07	—	—
15°	6,08	1,08	6,11	1,15	4,82	0,95
20°	6,11	1,13	6,11	1,17	4,72	0,93
			Santos			
0°	$p_H = 5{,}20$	0,95	—	—	$p_H = 5{,}22$	1,08
5°	5,22	1,06	—	—	5,04	1,00
10°	5,73	1,06	—	—	5,04	1,04
15°	6,17	1,10	—	—	5,04	1,01
20°	6,32	1,16	—	—	4,96	1,02

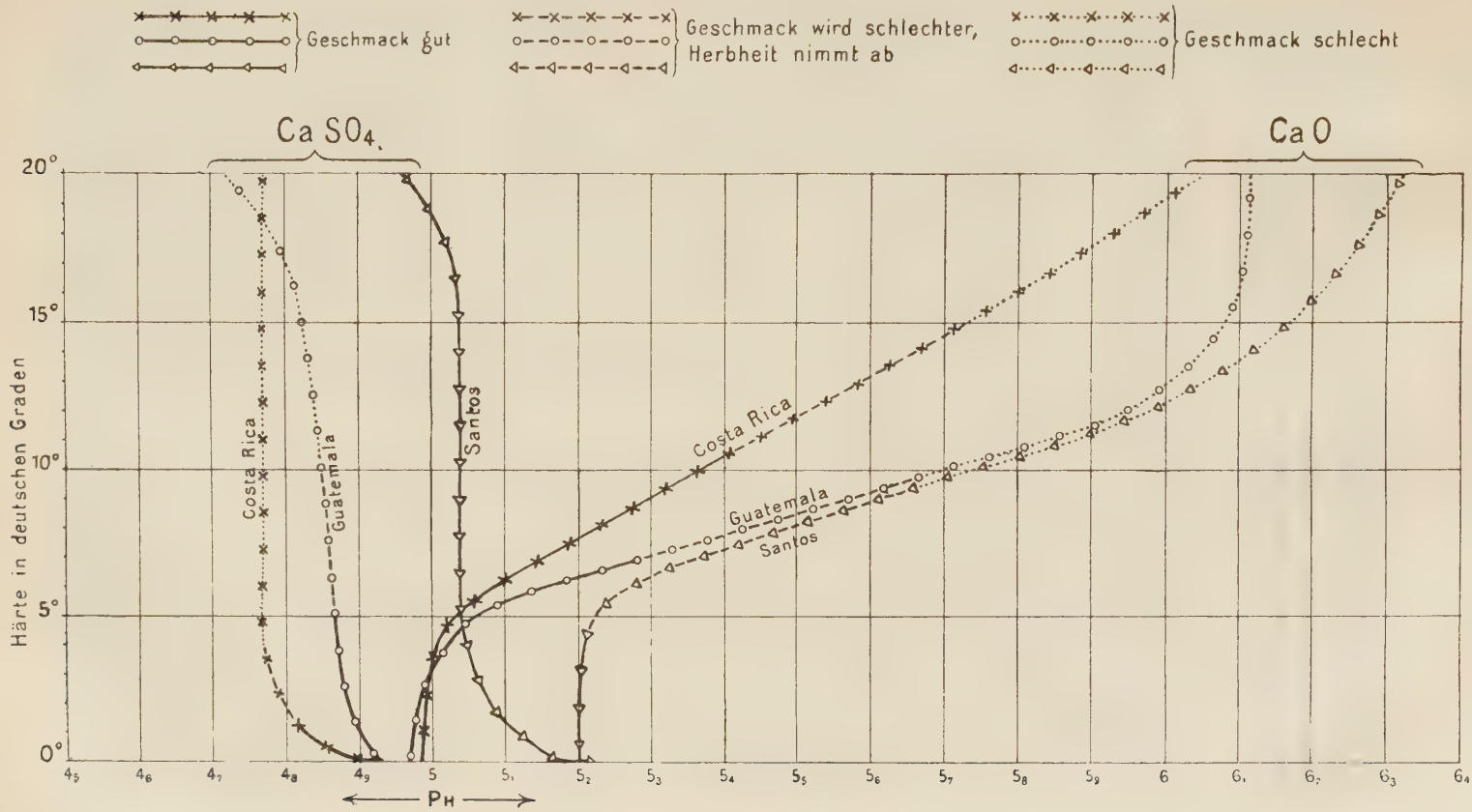
Bei der Durchsicht der Zahlenwerte der Carbonathärten sieht man, daß mit steigendem Erdalkaligehalt des Wassers die p_H-Werte ebenfalls steigen und zwar durchschnittlich um eine Zehnerpotenz in den extremen Fällen 0° bis 20°. Es ist bemerkenswert, daß eine noch nicht einmal n/100 alkalische Lösung eine relativ so große Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration bewirken kann. Dies ist wieder ein Zeichen dafür, daß im Kaffee keine größeren Mengen freier Säure vorhanden sein können, die auch Säuregeschmack hervorrufen.

Es ist nun nicht weiter verwunderlich, daß die p_H-Werte für magnesiumcarbonathartes Wasser mit den entsprechenden Calciumwerten übereinstimmen, da es sich ja um aequivalente Basenmenge handelt. Dennoch ist es bemerkenswert, da im allgemeinen angenommen wird, daß durch $MgCO_3$ dem Kaffeegetränk mehr geschadet würde als durch $CaCO_3$. Dazu sei folgendes bemerkt: Hand in Hand mit zunehmender Alkalität des Wassers geht eine Verschlechterung im Geschmack.

Die Herbheit*) des Kaffeeaufgusses schwindet mehr und mehr, übelriechende Aromastoffe entweichen im erhöhten Maße, und da dem Bitterstoff nun die Herbheit fehlt, tritt dieser fade, dumpfe Bitter-

*) Im folgenden steht hier, entsprechend den obigen Ausführungen, an Stelle des Begriffes „Säure" im alten Sinne der Ausdruck „Herbheit".

Kurven zu Tabelle II



geschmack unangenehm hervor. Wenn also $MgCO_3$ schlechtere Geschmackseigenschaften hervorrufen sollte, so würde dies nur so zu deuten sein, daß Magnesiumsalze selber eine unangenehme Geschmackswirkung hervorrufen. Bekanntlich schmeckt Mg-Sulfat bitter. Andererseits kann Calciumbikarbonat durch längeres Kochen als Kalk (Kesselstein) aus der Lösung ausgeschieden werden, während dies mit Mgbikarbonat nicht so leicht gelingt, da auch $MgCO_3$ erheblich in Wasser löslich ist.

Man kann nun geradezu aus den Schaubildern der p_H-Kurven ablesen, wie sich der Geschmack des Kaffees verschlechtert, abgesehen davon, daß der Costa Rika und Guatemala hochwertiger sind als der Santos. Bis zu 5° Carbonathärte ist geschmacklich bei Costa Rika und Guatemala kaum etwas geändert. Vor allem wird beim Costa Rika die oft als allzustark empfundene Herbheit etwas gemildert. Es tritt sogar ein etwas vollerer Geschmacks- und Geruchswert auf, denn ein wenig von den aminartigen Stoffen scheint der menschlichen Geschmacksempfindung angenehm zu sein. Ein Teil dieser Stoffe ist ja auch im Tabakrauch enthalten.

So sehen wir die Kurven ziemlich steil ansteigen, dann aber mit größerer Neigung höheren p_H-Werten zustreben, entsprechend der Verschlechterung im Geschmack, der sich in der Hauptsache, wie schon gesagt, darin äußert, daß die Herbheit immer mehr verschwindet. Der Santoskaffee verhielt sich in dieser Beziehung am schlechtesten, denn die H'-Konzentration seines Aufgusses mit destilliertem Wasser war ja immer niedriger als bei den beiden anderen, was sich geschmacklich in einer stumpfen Bitterkeit äußerte, die bei den anderen erst bei 10—15° Carbonathärte in diesem Maße zum Ausdruck kam.

Auch der Geruch wird bei den Aufgüssen mit höherem Alkaligehalt immer unangenehmer, wenn auch hier Guatemala und vor allem Costa Rika hinter dem Santos zurückbleiben. Am deutlichsten kann man den Geruch des Kaffees feststellen, wenn man bei frisch aufgebrühtem Kaffee den Deckel der Kanne für einen kurzen Augenblick anhebt und die von der Deckelhöhlung mitgezogenen Dämpfe riecht.

Wenden wir uns den Werten mit Gipswasser zu, so finden wir, daß p_H gegen den Wert mit destilliertem Wasser etwas verringert ist. Bemerkenswert vor allem ist, daß die p_H-Werte von 5—20° $CaSO_4$ fast konstant sind. Der Grund für ein derartiges Verhalten ist sicherlich darin zu suchen, daß der Gips keine nennenswerten Reaktionen mit dem Kaffeemehl eingeht.

Geschmacklich dagegen wirkt sich Gipswasser aber keineswegs günstig auf den Kaffeeaufguß aus. Man könnte zunächst versucht sein, aus dem geringen Unterschiede in den p_H-Werten gegen destilliertes Wasser anzunehmen, daß auch der Geschmack kaum verändert ist. Aber die Herbheit wirkt sich nun in allzu großer Strenge aus und der Aufguß hat fast vollkommen sein Aroma verloren. Allenfalls gibt der Santos mit Gipswasser ein erträgliches Getränk, da hier sein p in den Bereich der guten Sorten kommt, sodaß sich auch sein Ge-

schmack diesen nähert. Vor allem wird sein unangenehmer Geruch stark zurückgedämmt.

Ferner ist die Farbe des Aufgusses erheblich heller, sodaß man den Eindruck hat, als ob besonders wenig Kaffee zum Aufbrühen genommen worden wäre. Der Kaffee sieht sehr dünn aus.

Wenn man also Kaffee probieren will, so ist am besten destilliertes Wasser zum Aufbrühen zu nehmen, denn nur so kommt sein unverfälschter Geschmack zur Geltung. Bei einiger Erfahrung kann man dann voraussagen, wie sich dieser oder jener Kaffee zu den verschiedenen Wässern verhalten wird.

Analoge Versuche wurden mit einigen besonders behandelten Kaffeesorten des Handels ausgeführt, nämlich: Dieta, Hag und Idee. Es ergab sich, daß diese sich ebenso verhalten, wie die nicht vorbehandelten Sorten.

Tabelle III

Härtegrad		0°	20° $CaCO_3$	20° $CaSO_4$
Dieta	p_H =	5,08	6,21	5,08
Hag		5,18	5,93	5,11
Idee		5,32	6,35	5,14

Kathreiner-Aufgüsse und solche von ungekeimter Gerste wurden ebenfalls auf ihre H'-Konzentrationsveränderlichkeit untersucht; hierbei ist zu bemerken, daß das Mehl gekocht wurde, so wie die Vorschrift lautet.

Tabelle IV

Kathreiner			Ungekeimte Gerste		
Härte	$Ca(HCO_3)_2$	$CaSO_4$	Härte	$Ca(HCO_3)_2$	$CaSO_4$
0°	4,87	4,80	0°	4,99	4,99
5°	5,22	4,23	5°	5,30	4,98
10°	5,56	4,23	10°	5,61	4,98
15°	5,87	4,23	15°	5,98	4,99
20°	6,18	4,23	20°	6,11	4,99

Man sieht, daß sich diese Produkte genau wie der Kaffee verhalten. Auch schwindet hier ein vorhandener herber Bittergeschmack und kehrt sich zur Laschheit mit zunehmender $CaCO_3$-Härte.

Der Einfluß, den die anderen Salze, wie $MgSO_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, auf den Kaffee ausüben, erwies sich in Bezug auf die p_H-Werte denen des Gipses analog und zwar aus ähnlichen Gründen, wie bei $Mg(HCO_3)_2$ und $Ca(HCO_3)_2$. Dort ergaben ja auch äquivalente Mengen übereinstimmende Werte.

Tabelle V

Härte	Guatemala p_H	Santos p_H
0°	5,00	5,32
10° $MgSO_4$	4,91	5,10
20° „	4,90	5,05
20° $MgCl_2$	4,93	5,06
10° $CaCl_2$	4,96	5,12
20° $CaCl_2$	4,96	5,06

2. Wasser mit mehreren Salzen.

In den weitaus meisten Fällen der Praxis liegen nicht nur sulfat- oder carbonatharte Wasser allein vor, sondern Mischungen von beiden. Die Untersuchungen hierüber zeigen folgendes: Hat ein Kaffeeaufguß p_H von 5,36 mit 10° $CaCO_3$ und mit Gipswasser ein p_H von 4,77, so zeigt der Aufguß mit Mischwasser von 10° $CaCO_3$ und 10° $CaSO_4$ eine p_H von 5,22. Die H·-Konzentration wird also zum größten Teil durch das carbonatharte Wasser bestimmt; die p_H-erniedrigende Wirkung des Gipswassers macht sich nur wenig bemerkbar. Aehnlich ist es mit anderen Mischverhältnissen:

Tabelle VI

Härtegrad	$CaCO_3$		$CaSO_4$ (Costa Rika)
0°	4,9		4,9
5°	5,10		4,77
10°	5,36		4,77
15°	5,73		4,77
p_H	$CaCO_3$		$CaSO_4$
4,95	5°	+	15°
5,22	10°	+	10°
5,60	15°	+	5°

d) Extrakt, Farbe und Klarheit von Kaffeeaufgüssen

Die Wirkungen der Salze erstrecken sich aber nicht nur auf den Geschmack und die Verschiebung der p_H-Werte, sondern auch auf die Farbe und Extraktgehalt (s. Tabelle II) des Aufgusses.

Mit zunehmender Alkalität des Wassers wird der Kaffeeaufguß immer dunkler, während er mit Gipswasser heller wird. Wenn man Reagenzgläser mit Proben von Aufgüssen mit Gipswasser, destilliertem Wasser, 5° Carbonat-, 10° Carbonat-, 15° und 20° Carbonat-Wasser nebeneinander stellt, so kann man deutlich eine Farbvertiefung in der angegebenen Reihenfolge feststellen. Neben dieser Erscheinung fällt aber besonders eine kolloidale Trübung auf, die in Aufgüssen mit Gipswasser und destilliertem Wasser besonders gut zu sehen ist, während sie in den Aufgüssen mit kalkhaltigem Wasser mit zunehmender Härte immer mehr verschwindet, sodaß die Aufgüsse mit 20° Kalkhärte ganz klar sind. Man kann in den letztgenannten Aufgüssen die Trübung durch etwas verd. HCl oder eine andere Säure wieder hervorrufen und dann auf Zusatz von NaOH wieder lösen. Entsprechend verhalten sich die anderen Lösungen, nur löst sich die kolloidale Trübung auf Laugenzusatz in Gipsaufgüssen nicht ganz auf. Lediglich tritt wie auch bei den anderen eine Farbvertiefung ein.

Im Ueberschuß zugesetzte 5 % $CaCl_2$-Lösung bewirkt ebenfalls in 24 Stden. Ausfällung des Kolloids.

Durch dreistündiges Zentrifugieren oder Ultrafiltration eines Kaffeeaufgusses gelingt es, den kolloidalen Körper abzutrennen. Man erhält einen tiefbraunen bis schwarzen Schlamm, der durch Natronlauge gelöst wird und auf Säurezusatz wieder kolloidal ausfällt. Kocht man den frisch gefällten Schlamm mit destilliertem Wasser auf, so erhält man ebenfalls ein Kolloid.

Dieses Kolloid ist eine durch das Rösten veränderte Eiweißsubstanz, die Phosphor und Schwefel enthält.

Der Phosphor wurde als Phosphorsäure nachgewiesen. Dazu wurde die Substanz verascht und mit ein wenig HNO_3 nochmals auf dem Wasserbad eingedampft. Mit Ammonmolybdat gab eine Lösung des Rückstandes nach Zusatz von Salpetersäure in der Kälte einen gelben Niederschlag. Ein anderer Teil wurde mit metallischem Natrium im Schmelzrohr erhitzt und in der Schmelze Stickstoff als Berlinerblau und Schwefel als PbS und durch Nitroprussidnatrium nachgewiesen. Die Substanz selbst ist geschmacklos. (Näheres s. Teil III.)

Neben den p_H-Werten in Tabelle II stehen die Extraktzahlen, die den Prozentgehalt an festen Stoffen in den Aufgüssen zeigen. Hervorzuheben ist, daß selbst ein starkes Kaffeegetränk eine nur ca. 1%ige Lösung darstellt. Wenn wir von den Schwankungen innerhalb der Werte für dasselbe Wasser absehen, so ist eine deutliche Zunahme im Extraktgehalt der karbonatharten Wasser festzustellen. Alkalisches Wasser löst also mehr Stoffe aus dem Kaffeemehl heraus. Die Extraktzunahme rührt nicht allein von dem Calcium- oder Magnesiumcarbonat her, denn sie beträgt ein Vielfaches von dem Gewicht, das diese Salze allein ausmachen würden. Außerdem liegen Ca und Mg nicht mehr als Carbonate vor, denn versetzt man die Aufgüsse, die mit 20° hartem Wasser bereitet sind, mit Mineralsäure, so tritt nicht die geringste Gasentwicklung auf. Wird Kaffee mit destilliertem Wasser aufgebrüht, so tritt nur ein sehr feiner Schaum auf, der durch das Entweichen von Luft aus dem Kaffeemehl bedingt wird; nimmt man aber carbonathartes Wasser, so bilden sich große Gasblasen (CO_2), die das Kaffeemehl wie Seifenschaum auftreiben. Calcium und Magnesium werden also anderweitig gebunden und zwar wohl durch eine Eiweißsubstanz, welche weiter unten beschrieben ist. Da freie Säure im Kaffee nicht vorhanden ist, so dürfte dieses die Puffersubstanz sein, welche der Alkalität des angewendeten Wassers entgegenwirkt.

Es läßt sich auch zeigen, daß die Niederschlagsmenge, die 5% $CaCl_2$-Lösung verursacht, und die das Eiweiß ausflockt (s. o.) in Aufgüssen mit 20° Carbonathärte größer ist, als in denen mit destilliertem Wasser.

II.

Der Einfluß von Coffein, Chlorogensäure und Kaffeegetränk auf die peptische Verdauung von Eiweiß.

Der Genuß von Kaffee verursacht bei vielen Menschen Störungen, die sich in allerlei Beschwerden wie Magendrücken, Sodbrennen, Herzbeschwerden usw. äußern. Da schon durch eine dieser Beschwerden das Allgemeinbefinden des einzelnen stark beeinflußt wird, hat man einmal dem Coffein und andererseits der Chlorogensäure die Hauptschuld für diese Wirkungen zugeschoben. Es lag daher nahe, die Eiweißverdauung durch Pepsin mit Zusatz dieser Stoffe zu prüfen.

Die Pepsinverdauung von Eiweiß wurde nach den Vorschriften des D.A.B.6 nebst Kommentar ausgeführt. Neben je einem Leerversuch liefen 4 mit Coffeinzusatz. Einmal war 0,1 g Coffein auf 100 cm^3 Verdauungsgemisch zugefügt; dies entspricht einem Aufguß von 5 g Kaffee mit 2 % Coffeingehalt auf 100 cm^3 Wasser. Für die anderen Versuche wurde die Hälfte Coffein zugesetzt.

1. Verdauungsgemisch von 100 cm^3 + 0,1 g Coffein
2. „ „ 100 „ + 0,1 g „
3. „ „ 100 „ + 0,05 g „
4. „ „ 100 „ + 0,05 g „
5. Leerversuch

Bei allen 5 Versuchen waren die Eiweißmengen nach 3,5 Stunden vollständig verdaut. Es war weder eine Verhinderung noch eine Beschleunigung zu bemerken. Die Versuche wurden mit demselben Ergebnis wiederholt und stehen im Einklang mit Chittendens*).

Da hierdurch erwiesen war, daß durch Coffein in den in Betracht kommenden Konzentrationen die peptische Verdauung nicht beeinflußt wird, stand für die Prüfung des Einflusses der Chlorogensäure auf die peptische Verdauung der Verwendung von chlorogensaurem Kali-Coffein nichts im Wege. Bei diesen Versuchen mit Chlorogensäurezusatz wurde soviel HCl zugegeben, daß das gesamte Kali und Coffein an HCl gebunden war. Außerdem wurden Versuche mit Kaffeegetränk angesetzt.

	Verdauung I.	Verdauung II.
1. Verdauungsversuch mit 5% Chl. S.	keine	keine
2. „ „ 0,5% „ „	ca. 60%	ca. 50%
3. „ „ Kaffee 5 g auf 100 cm^3 H_2O	keine	keine
4. „ „ „ 2,5 g „ 100 „ „	keine	keine

*) Malys Jahrbuch 15. 277 u. 20. 248.

Nach den Untersuchungen von Höpfner**) beträgt der Chlorogensäuregehalt im gerösteten Kaffee durchschnittlich 4 %, im Rohkaffee ca. 7 %. Ich arbeitete bei diesen Versuchen mit einer Lösung von chlorogensaurem Kali-Coffein, sodaß der Gehalt an Chlorogensäure 5 % betrug. Die Verdauung wurde hier vollständig unterbunden. Dasselbe gilt für die Versuche mit Kaffeegetränk. Selbst 0,5 % Chlorogensäure wirkten noch so stark verdauungshindernd, daß nur 50 bzw. 60 % Eiweiß nach der vorgeschriebenen Zeit umgesetzt waren; jedoch war nach 6 Stden. alles gelöst, während bei den anderen Versuchen, also auch den Kaffeeaufgüssen, nicht die geringste Einwirkung zu bemerken war. Dabei wurde allerdings beobachtet, daß das Eiweiß der Kaffeeaufgüsse, welches schon oben einmal erwähnt wurde, wahrscheinlich durch seinen hohen Verteilungsgrad — es liegt ja als Kolloid vor — nach geraumer Zeit verdaut war. Dies war besonders gut zu sehen, da die zugefügte Salzsäure eine verstärkte Ausfällung bewirkt und so das Verschwinden der Trübung besonders auffiel. Es ist noch zu bemerken, daß die Eiweißfäden (nach der Vorschrift soll das gekochte Eiweiß durch ein Sieb gepreßt werden) merklich zusammenschrumpfen, sobald sie in die Lösungen gebracht wurden, im Gegensatz zum Leerversuch, bei dem das Eiweiß eine gequollene Oberfläche behielt.

Kaffee Hag und Idee verhinderten die Verdauung, wenn sie als starker Aufguß (5 g auf 100 H_2O) verwendet wurden; bei diesen beiden wurde nach Beendigung der Versuche durch Auszentrifugieren des Eiweißes in graduierten Röhrchen festgestellt, daß die Niederschläge gleich waren. Ebenso war nach 4 Stunden bei den halb so starken Aufgüssen kaum eine Verdauung zu bemerken. Erst nach 24 Stunden war bei den letzteren alles verdaut, bei den starken Getränken nichts. Kathreiners Malzkaffee hatte nach 3,5 Stunden ca. 90 % verdauen lassen. Rein äußerlich war aufgefallen, daß das Eiweiß, welches sich in dem Kathreiner-Aufguß befand, die Oberfläche nicht merklich veränderte, und im Gegensatz zu den Kaffeeaufgüssen nicht größere Klümpchen bildete, sondern gleichmäßiger im Aufguß verteilt blieb.

**) Ztschr. f. Untersuchung d. Lebensmittel Bd. 66, S. 245/247. 30. Hauptversammlung deutscher Lebensmittelchemiker.

III.

Bisher nicht bekannte Bestandteile der Kaffeebohne.

a) Puffernd wirkende Eiweißsubstanzen.

Im ersten Abschnitt ist schon zum Teil ein Körper beschrieben worden, der durch die kolloidale Trübung, die er in Aufgüssen mit destilliertem Wasser hervorruft, aufgefallen war. Er wurde dort als Eiweißsubstanz bezeichnet, die in ihren Aufbaustoffen neben Stickstoff, Phosphor und Schwefel enthält. Aus entfetteten gemahlenen Rohbohnen kann man den Eiweißkörper durch Perkolation mit Wasser gewinnen. Beim Eindampfen im Vakuum klärt sich diese gelb gefärbte, etwas trübe Lösung und eine amorphe, weißgraue Substanz fällt aus, während Chlorogen und alle anderen Stoffe in Lösung bleiben. Die Koagulation bei dieser Temperatur ist eine Eigenschaft, die Eiweißkörper z. T. zeigen. Dampft man bei Atmosphärendruck ein, so tritt bei ca. 80° spontane Zersetzung der Substanz ein, wobei letztere sich dunkelbraun färbt. Ein gasförmiges Zersetzungsprodukt dabei ist CO_2, wie durch die Trübung von $Ba(OH)_2$ nachgewiesen wurde. In ihren Eigenschaften gleicht die beim Entweichen der Kohlensäure entstandene Substanz völlig dem Körper, der aus dem Kaffeeaufguß isoliert wurde. Sie ist mit brauner Farbe in NaOH löslich, fällt auf Säurezusatz unter Aufhellung der Lösung kolloidal aus und läßt sich ebenfalls mit $CaCl_2$ (5 %-Lösung) ausflocken. Weiter enthält sie neben Stickstoff Phosphor und Schwefel, die in gleicher Weise wie in Abschnitt I d nachgewiesen wurden. Unterwirft man die Substanz der trockenen Destillation, so tritt bei ca. 200° (Oelbad) abermals Zersetzung ein, wobei ihr Volumen ca. auf das Fünffache anwächst. Wahrscheinlich ist dies mit eine der Ursachen, die beim Rösten die Bohne aufblähen. Bei dieser Zersetzung destilliert ein rotbraunes Oel ab, das aber nicht beständig ist.

Die Eiweißsubstanz enthält einen Pyrrolkern; das Pyrrol wurde durch die Rötung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanes erkannt, der in die eben beschriebenen Zersetzungsdämpfe gehalten wurde.

Dieser Eiweißkörper dürfte in der Hauptsache die Puffersubstanz des Kaffees sein, da er sich sehr leicht in Alkalien löst und die Niederschlagsmenge (verursacht durch 5 % $CaCl_2$-Lösung) in Aufgüssen mit 20° carbonathartem Wasser größer ist, als in solchen mit destilliertem Wasser, was gewiß auch durch die Extraktzunahme bei 20° harten Wassern bestätigt wird.

b) Ein Farbstoff.

Bei der Untersuchung des aus Rohbohnen isolierten Fettes beobachtete ich, daß dieses Fett auf Mineralsäurezusatz schwarze Flocken ausschied. Die Flocken wurden abfiltriert, auf dem weißen Filter erschienen sie aber in dunkelgrüner Farbe. Es war nun angezeigt, den Stoff in größeren Mengen zu isolieren. Im folgenden sei zunächst die Methode angegeben, die nach langem Suchen die beste zu sein schien.

500 g gemahlene Rohkaffeebohnen werden durch Perkolation mit Aether entfettet. Das vom Aether befreite Oel wird mit einer wässrig alkoholischen Kalilauge (ca. 300 cm^3 15 % KOH, 100 cm^3 H_2O, 100 cm^3 Alkohol) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Dabei bleibt der größte Teil des Fettes unverseift. Das oben schwimmende Fett wird dabei immer heller, während sich die untere Lauge braun einfärbt. Wenn das Fett sich nicht weiter aufhellt ,läßt man ein wenig erkalten und trennt die Schichten im Scheidetrichter. Die braune Schicht versetzt man mit überschüssiger 50 % Essigsäure. Das Fettsäuregemisch, das sich abscheidet, läßt man erstarren. Durch Umschmelzen im heißen Wasser trennt man es von eingeschlossener Essigsäure. Dieses getrocknete Produkt löst man in der eben zureichenden Menge Essigaether. Nun läßt man den Ester langsam abdunsten und trennt die fast weißen Fettsäuren, die sich jeweils abscheiden durch Abnutschen ab. Die Lösung reichert sich dabei immer mehr an Farbstoff an; es gelingt aber nicht, die letzten Reste Fettsäure abzuscheiden. Etwas bleibt immer gelöst. Nach dem völligen Abdunsten des Esters hinterbleibt schließlich eine dunkelbraune Masse von salbenartiger Konsistenz, die anscheinend auch kristallin ist. Löst man ein wenig davon in Alkohol, so färbt sich die Lösung auf Zusatz von 1 Tropfen 25 % HCl zunächst karminrot, um alsbald nach dunkelblaugrün umzuschlagen. Diese beiden Farben sind Komplementärfarben. Besonders schön läßt sich dieses Farbenspiel sehen, wenn man die Reaktion auf dem weißen Untergrund einer Porzellanschale ausführt. Die grüne Form der Substanz ist fest und amorph. Durch wiederholtes Kochen mit Alkohol und Waschen mit Wasser läßt sie sich von den Fettsäuren trennen, wobei aber die Farbe immer mehr nach braun übergeht, je mehr die Säure ausgewaschen wird. Versetzt man das braune, amorphe Pulver mit Säure, so färbt es sich wieder grün, aber in dieser Dichte sieht es jetzt fast schwarz aus. Dasselbe beobachtet man beim Uebergießen einer größeren Menge der ursprünglichen Substanz mit Salzsäure, es erscheint die Masse alsbald schwarz. Diese Erscheinung hatten Meyer und Eckert*) schon 1910 gesehen und geglaubt, daß das Kaffeeharz, mit dem sie diese Reaktion anstellten, eine Substanz enthielte, die unter dem Einfluß der Mineralsäure verkohle. Dies trifft aber nicht zu, sondern die Säure polymerisiert nur die Substanz, denn wenn man aus dem Kaffeeharz diese schwarzen Flocken isoliert, so sieht man deutlich, daß

*) Monatshefte f. Chemie 1910 S. 1247.

sie dunkelgrün sind. Als braunes Pulver ist die Substanz übrigens vollkommen unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die grünen Flocken sind noch solange in Alkohol löslich, als sich noch etwas Fett oder Fettsäure dabei befindet. Die ursprüngliche Substanz ist, wie wohl aus ihrer Isolierung schon hervorgeht, selbst gegen kochende Lauge sehr beständig.

Das braune Polymerisationsprodukt besteht nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Es brennt mit stark rußender Flamme, ohne Asche zu hinterlassen. Zwei Analysen aus getrennten Darstellungen ergaben folgende Werte:

I.		II.	
Einwage:	0,1262 g	Einwage:	0,1251 g
CO_2	= 0,3514 g	CO_2	= 0,3506 g
H_2O	= 0,0954 g	H_2O	= 0,09515 g
C	= 75,94%	C	= 76,43%
H_2	= 8,46%	H_2	= 8,05%
Su.	= 84,40%	Su.	= 84,48%
O_2	= 15,59%	O_2	= 15,52%

Das entspricht ungefähr $(C_6H_8O)_x$

Ber.	C = 72,00	H = 8,064	O = 16
	% = 75,27	% = 8,39	% = 16,6

Die Zinkstaubdestillation ergab ein nach Petroleum riechendes Oel.

Nach diesen Beobachtungen könnte es sich um eine ungesättigte Verbindung und zwar um ein Furanderivat handeln. Eine Bestätigung dafür ist möglicherweise dadurch erbracht, daß Furfuralkohol, der in Fettsäure (Stearin) und Alkohol gelöst ist, auf HCl-Zusatz zuerst karminrot und dann grünblau polymerisiert. Furfuralkohol hat ja Erdmann in Kaffeeröstprodukten aufgefunden, den man auch direkt in Kaffeeröstprodukten nachweisen kann, wenn man etwas Kaffeemehl in ein Becherglas bringt und einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan hineinstellt; er färbt sich teils blaugrün durch den Furfuralkohol und teils kirschrot durch das Pyrrol.

Die Substanz ist in der ganzen Bohne verteilt. Der Träger ist das Fett, von dem es ja fast garnicht getrennt werden kann.

Unter dem Mikroskop kann man sehen, daß sich die schon zum größten Teil entfetteten Bohnenzellen unter dem Einfluß von HCl stellenweise und unregelmäßig grünblau färben; die Farbe geht auf Wasserzusatz, wie auch oben beschrieben, in braun über. Wenn man größere Mengen einzelner Zellen auf einem Filter festsaugt und HCl dazugibt, so hat diese Farbe eine große Aehnlichkeit mit der Farbe der blauen Rohbohnen. Eine Probe ist jetzt schon über ein halbes Jahr in verd. HCl beständig. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Stoff in den Bohnen die Farbe hervorbringt.

Lebenslauf.

Ich, Eberhard Pilger, wurde am 27. März 1907 als Sohn des Kupferstechers Friedrich Pilger zu Berlin-Schmargendorf geboren. Von Ostern 1913 bis Ostern 1927 besuchte ich das H. v. Kleist-Real-Gymnasium zu Schmargendorf. Ich verließ die Anstalt mit dem Reifezeugnis. Im gleichen Jahre bezog ich die Universität Berlin, um Chemie zu studieren. Am ersten chemischen Institut bestand ich die beiden Verbandsexamina in den Jahren 1930 und 1931. Darauf begann ich 1932 bei Herrn Prof. Dr. Dr. Th. Sabalitschka (Pharmazeutisches Institut der Universität) meine Doktorarbeit, die Anfang 1934 beendet wurde.